



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ENNI LUOMA
POLYMEERIPOHJAISTEN NANOKOMPOSIITTIIEN TRIBOLOGIA

Kandidaatintyö

Tarkastaja: Olli Orell
hyväksytty
16.8.2018

TIIVISTELMÄ

Tribologia on kulumista tutkiva tieteenala, jonka sovelluskohteina ovat yleensä metallimateriaalit. Polymeerimateriaaleilla on omat etunsa metalleihin nähden kulumisympäristöissä, kuten kyky toimia kiinteänä voiteluaineena, minkä vuoksi on mielenkiintoista modifioida polymeerimateriaaleja tribologisiin sovelluksiin sopiviksi. Polymeerimateriaaleja on nykypäivänä käytössä mm. laakerimateriaaleina. Kuitenkin monet polymeerimateriaalit ovat puhtaana materiaalina ominaisuuksiltaan soveltumattomia kulumisympäristöihin, mutta lisäämällä niihin nanokokoluokan täyteaineita saadaan ominaisuuksia merkittävästi parannettua.

Nanomateriaalit ovat yleensä polymeerimatriisissa lujittavassa roolissa. Ne parantavat materiaalin jäykkyys- ja lujuusominaisuuksia ja joissakin tapauksissa myös lämmönsietokykyä. Nanomateriaalien adheesio polymeerimatriisiin on parempi verrattuna isompiin partikkeleihin, johtuen siitä, että niiden kokoluokka vastaa polymeeriketjusegmenttien kokoa. Parempi adheesio matriisiin vähentää partikkelien irtoamista kulumissysteemeissä, jolloin syntyy vähemmän kulumista lisäävää kovemmasta materiaalista koostuvaa kuonaa pintojen välille. Adheesiota matriisiin edesauttaa myös pienestä kokoluokasta johtuva suuri ominaispinta-ala. Ongelmana nanokomposiiteissa on dispersion laatu: esimerkiksi liian suurilla pitoisuuksilla partikkelit muodostavat herkästi kasaumia, jolloin pienen kokoluokan edut menetetään.

Nanopartikkeleilla on havaittu olevan optimaalinen pitoisuus matriisimateriaalissa, jolla saavutetaan kulumisen kannalta parhaimmat edut. Useimmin tavoitteena on vähentää kitkaa ja materiaalin poistumista pinnoilta. Nanopartikkelit parantavat näitä ominaisuuksia jo pienilläkin pitoisuuksilla. Kuitenkin tietyn pitoisuuden ylittyessä alkavat ominaisuudet heiketä, joten on suoritettava optimointia haluttujen ominaisuuksien suhteen. Optimaalinen pitoisuus riippuu aina käytetystä matriisista ja siihen seostetusta nanomateriaalista. Tietoa ominaisuuksista saadaan pitkälti kokeellisilla menetelmillä.

Komposiittimateriaalien suunnittelu tehdään käyttöympäristön vaatimusten mukaan. Polymeerikomposiitit ovat erinomaisesti räätälöitävissä haluttuihin toimintaympäristöihin, ja niiden valmistus on edullista metalleihin verrattuna. Nanokomposiitteja tutkiva tieteenala on suhteellisen uusi verrattuna mikrokokoluokan täyteaineiden tutkimuksiin, mutta nanolujitettujen polymeeripohjaisten materiaalien käyttö on yleistymässä nopeasti tribologisissa systeemeissä. Erityisesti polymeerien ominaisuus toimia kiinteänä voiteluaineena hyödyttää haastavia kulutusympäristöjä, joissa perinteiset voiteluaineet eivät olisi stabiileja.

ABSTRACT

ENNI LUOMA: Tribology of Polymeric Nanocomposites

Tampere University of Technology

Bachelor of Science Thesis, 23 pages

August 2018

Bachelor's Degree Programme in Materials Science

Major: Materials Science

Examiner: Olli Orell

Keywords: Nanocomposite, Polymeric, Tribology

Tribology is a branch of science that examines wear, friction and lubrication in systems where two surfaces are in relative motion. Traditionally metals are used in tribological systems. Polymeric materials offer advanced functions compared to metals in tribological environments; they can work for example as solid lubricants. Many of pristine polymeric materials are not suitable for wear conditions because of their relatively low strength and stiffness. With addition of nanoscale filler, polymeric materials can show significant improvement in their mechanical properties.

Nanomaterials usually work as reinforcements, they improve material's stiffness, strength and in some occasions heat resistance. Nanoscale materials have better adhesion to polymer matrix compared to larger particles, because of their similar size with polymer chain segments. Better adhesion leads to reduced three-body-abrasion, because strengthening particles won't get removed from polymer matrix that easily, which reduces amount of wear debris between surfaces. The problem with nanoscale fillers is their dispersion to matrix, with high concentrations particles tend to agglomerate which leads to loss of the properties obtained with smaller size.

Nanofillers have their specific optimal concentration in polymer matrix, where the best wear properties are obtained. With higher concentrations those properties start to deteriorate. Improved wear resistance and decrease in wear rate are the most important tribological properties to attain with addition of nanoscale fillers. The optimal concentration depends on what materials are used to form composite: each matrix and nanofiller has its unique optimal concentration.

Polymeric nanocomposites are versatile materials to design for different applications. Numerous existing types of commercial polymers and fillers enable precise designing aiming for the best possible properties. Polymeric composites are cost-effective compared to metallic materials and they are highly modifiable to specific environments. Polymeric nanocomposites are increasingly used in tribological applications, especially in environments where traditional lubricants fail and solid lubricants are needed.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TRIBOLOGIA	3
2.1	Adhesiivinen kuluminen	4
2.2	Abrasiivinen kuluminen	4
2.3	Pinnan väsymiskuluminen.....	6
2.4	Siirtokuluminen	7
2.5	Polymeerien kulumisominaisuudet	8
3.	NANOKOMPOSIITTIIEN RAKENNE	10
3.1	Matriisimateriaali	10
3.2	Komposiitin rakenne	12
3.3	Nanopartikkelityypit.....	13
3.3.1	Hiilinanoputket ja hiilinanokuidut	13
3.3.2	Keraamipohjaiset partikkelit	14
4.	NANOPARTIKKELIEN VAIKUTUS KULUMISEEN.....	16
4.1	Partikkelikoon merkitys	17
4.2	Partikkelien vaikutus polymeerimateriaalin ominaisuksiin	17
5.	KÄYTTÖKOHTEET	21
5.1	Edut perinteisiin materiaaleihin nähden.....	21
5.2	Tulevaisuuden ratkaisut.....	22
6.	YHTEENVETO	23
	LÄHTEET.....	25

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CNF = Carbon nanofiber, hiilinanokuitu

CNT = Carbon nanotube, hiilinanoputki

GPa = Gigapascal

MMT = montmorilloniitti, nanosavi

MWNT = Multi Walled Nanotube, Moniseinämainen hiilinanoputki

nm = Nanometri

PA = Polyamidi

PAI = Polyamidi-imidi

PC = Polykarbonaatti

PE = Polyeteeni

PEEK = Polyeetteriketoni

PEI = Polyeetteri-imidi

PPESK = Polyftalasiinieetterisulfoniketoni

PPS = Polyfenyleenisulfidi

PPSU = Polyfenyylisulfoni

PS = Polystyreeni

PTFE = Polytetrafluorieteeni

SAN = Styreeniakrylinitriili

SWNT = Single Walled Nanotube, Yksiseinämainen hiilinanoputki

T_g = Lasisiirtymälämpötila

TPa = Terapascal

UHMWPE = Ultra High Molecular Weight Polyethylene, suurimolekyyli­massainen polyeteeni

1. JOHDANTO

Tribologia tieteenä käsittelee kitkaa, kulumista ja voitelua, kun kaksi pintaa ovat suhteellisessa liikkeessä toisiaan vasten. Suunnittelu ja kehitystyö ovat myös tärkeitä osa-alueita tribologiassa; jatkuvasti halutaan löytää uusia toimivampia ratkaisuja eri käyttökohteisiin. Kulumista vähentämällä voidaan vaikuttaa systeemien komponenttien käyttöikään ja huollon tarpeeseen. Modernit polymeerimateriaalit tarjoavat varteenotettavan vaihtoehdon perinteisille kulutussysteemeissä käytetyille materiaaleille. Polymeerimateriaalien tutkimus tribologisissa sovelluksissa on vielä uutta verrattuna esimerkiksi metallimateriaaleihin, eikä käytännön kokemusta ole vielä kovinkaan pitkältä aikaväliltä. Tässä kandidaatintyössä perehdytään polymeeripohjaisten nanokomposiittien tribologisiin ominaisuuksiin. Kandidaatintyö on suoritettu kirjallisuusselvityksenä, ja sen tarkoituksena on valaista polymeeripohjaisten nanokomposiittien ominaisuuksia, haasteita ja nykytilaa tribologisissa sovelluksissa sekä pohtia tulevaisuuden mahdollisuuksia. Työssä perehdytään erityisesti ominaisuuksiin, jotka voidaan tuottaa polymeerimateriaaliin lisäämällä siihen nanokokoluokan täyteainetta ja näiden ominaisuuksien merkitykseen materiaalin kulumiskäyttäytymisen kannalta.

Nanotiede on suhteellisen uusi tieteenala ja uusia materiaaleja tutkitaan jatkuvasti. Uusia käyttökohteita ja sovelluksia halutaan löytää. Kandidaatintyö käsittelee kulumisen näkökulmasta polymeerimatriisirakenteita, joissa on täyteaineena nanokokoluokan partikkeleita. Polymeerit ovat materiaaleina monipuolisia, niiden prosessointi on helppoa ja edullista esimerkiksi metalleihin ja keraameihin verrattuna. Käytössä on lukuisia ominaisuuksiltaan erilaisia kaupallisia polymeerejä. Polymeerimateriaaleilla on myös lukuisia eri prosessointi- ja muodonantomenetelmiä, joka mahdollistaa tuotteiden valmistamisen useisiin eri käyttökohteisiin. Myöskin käytössä olevia nanopartikkelityyppejä on useita, joten polymeeripohjaisia nanokomposiitteja on mahdollista muodostaa lukuisia erilaisia käyttökohteen vaatimuksiin perustuen.

Polymeerien käyttäytyminen on hyvin erityyppistä kuin metalleilla, jotka ovat perinteisiä materiaaleja tribologisissa systeemeissä. Monesti polymeerien kulutuskäyttäytymistä tulee lähestyä kokeellisilla menetelmillä. Polymeerimateriaalit, kuten muovit, ovat usein sellaisenaan riittämättömiä ominaisuuksiltaan perinteisiin kulutusympäristöihin. Muodostamalla sopivan partikkelimateriaalin kanssa komposiitteja, ominaisuuksia voidaan räätälöidä käyttökohteisiin sopiviksi. Nanopartikkeleilla on merkittävä vaikutus muun muassa polymeerimateriaalin mekaanisiin ominaisuuksiin ja lämmönsietoon, mikä johtaa materiaalin parantuneisiin kulumisominaisuuksiin.

Kandidaatintyön alussa perehdytään polymeerien tribologiseen käyttäytymiseen ja polymeerimateriaaleille ominaisten kulumistyyppien piirteisiin. Seuraava luku käsittelee puolestaan tarkemmin nanokomposiitin piirteitä ja rakennetta, luvussa perehdytään myös matriisimateriaaleihin ja nanopartikkelilaatuihin. Kandidaatin työssä syvennyttään perustietojen jälkeen nanopartikkelien tarjoamiin ominaisuuksiin tribologian kannalta ja esitellään, mitkä tekijät vaikuttavat polymeerinanokomposiitin lopullisiin ominaisuuksiin. Työn lopussa pohditaan polymeeripohjaisten nanokomposiittien mahdollisia käyttökohteita ja tulevaisuudennäkymiä.

2. TRIBOLOGIA

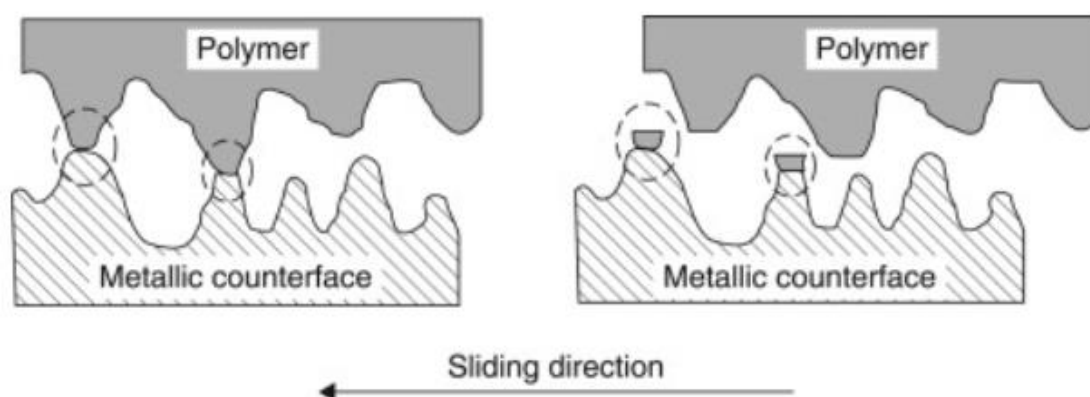
Tribologia käsittelee suunnittelua, kitkaa, kulumista ja voitelua vastinpintojen välisessä suhteellisessa liikkeessä. Viime vuosina polymeerikomposiittien käyttö on lisääntynyt merkittävästi tribologisissa sovelluksissa. Polymeerimateriaalien tribologisista ominaisuuksista saatava tieto on pitkällisesti kokeellisiin tuloksiin perustuvaa, mutta yleistystä materiaalin käyttäytymiselle on etsitty. Polymeerien käyttö erilaisissa sovelluksissa on erityisesti tärkeää ottaen huomioon niiden helpon ja edullisen valmistuksen verrattuna metalleihin. Polymeerien käyttö erityisesti komposiittimuodossa voi tarjota hyviä tribologisia ratkaisuja. Sellaisenaan useat polymeerit eivät sovellu kulutusta kokeviin osiin, johtuen niiden riittämättömistä mekaanisista ominaisuuksista. Perinteiset tribologiset tutkimusmenetelmät, joiden sovelluskohteena ovat metallit, eivät välttämättä sellaisenaan sovellu polymeereille, sillä polymeerien käyttäytyminen kulumisympäristöissä on hyvin erilaista verrattuna metallimateriaaleihin. [1, s. 1-36] Polymeerien ja niiden komposiittien lujuus, keveys ja monimuotoisuus, prosessoinnin helppous sekä matalat kustannukset ovat johtaneet perinteisten metallien ja keraamien korvaantumiseen polymeerimateriaaleilla muun muassa pinnoitteissa, autoteollisuudessa, lääketieteessä ja ilmailun sovelluksissa [6]. Useimmissa tapauksissa polymeerikomposiittien kulumiskäyttäytymistä on tutkittu metallista vastinpintaa vasten. Metallina yleensä toimii teräs tai ruostumaton teräs.

On huomioitavaa, että kulumisominaisuudet eivät ole luontaisia tietylle materiaalille, vaan riippuvat koko tribologisesta systeemistä. Kulumiseen ja kitkaan vaikuttavat osaltaan matriisimateriaalin morfologia, eli se onko siinä kiteisiä alueita vai onko se amorfista, polymeerin lasisiirtymälämpötila, käytetty nanopartikkelityyppi, vastinpinta ja pintojen karheus sekä ympäristön olosuhteet, kuten lämpötila ja paine. Kulutusympäristö antaa lähtökohdan nanokomposiittimateriaalin suunnittelulle ja sen ominaisuuksille asetettaville vaatimuksille.

Perustavanlaatuinen päämäärä kulumisen tutkinnassa on vähentää materiaalin poistumista kulutuspinnoilta ja minimoida pintojen vaurioituminen. Minimoitu kulumisen johdattaa kulutusosien vähentyneeseen uusimisen tarpeeseen ja siten käytön kustannusten alenemiseen. Polymeereille erilaiset kulumismekanismit voidaan luokitella karkeasti koheesiivisiin ja rajapintakulumisen prosesseihin. Kohesiiviset prosessit ovat vuorovaikuttavien materiaalien mekaanisten ominaisuuksien kontrolloimia. Suurin osa mekaanisista kulumisprosesseista, kuten abraasio, väsyminen ja fretting, voidaan luokitella koheesion alle. Siirtokulumisen ja kemiallinen/korroosiokulumisen kuuluvat rajapintaprosesseihin. [6] [1]

2.1 Adhesiivinen kuluminen

Adhesiivisessa kulumisessa kahden toisiinsa nähden suhteellisessa liikkeessä olevan pinnan välisiin adhesiivisiin liitoskohtiin syntyy murtuma. Murtumien muodostuminen ja repeäminen kontrolloivat kitkan adheesiokomponenttia. Kaksi pintaa ovat vuorovaikutuksessa pinnan epätäydellisyyksien, kuten onkaloiden ja pinnassa olevien partikkelien huippujen, (*Engl. Asperities*) välityksellä. Adhesiiviset liitokset pintojen välillä muodostuvat hitsautumalla metallien tapauksessa ja polymeerien tapauksessa fysikaalisten ja kemiallisten vuorovaikutusten seurauksena. [6] Kuvassa 1 näkyy adhesiivisen kuluminen mekanismi.



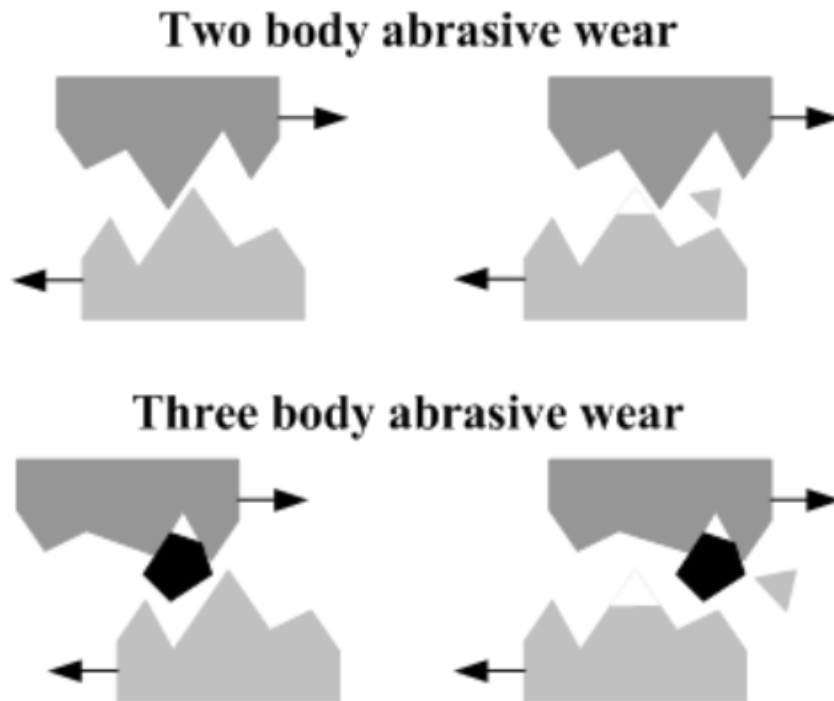
Kuva 1. Adhesiivinen kuluminen [1, s. 1-36]

Perusperiaatteena adhesiivisessa kulumisessa on se, että toistensa suhteen liikkuvat vastinpinnat ikään kuin liimautuvat toisiinsa (*Engl. adhesive = liima*). Lämpötilan noustessa kitkan seurauksena polymeeri voi pehmetä tai jopa sulaa. Jos adhesiiviset liitokset kulumuspintojen epäkohtien välillä ovat lujempia kuin itse pinnan epätasaisuuksien kontaktipinta, aiheutuu heikomman materiaalin pinnasta materiaalin siirtyminen toiselle vastinpinnalle. Tämä voi johtaa polymeerikalvon tai kasaumien muodostumiseen liukupinnalle, mikä vaikuttaa kitkaan ja kulumisominaisuuksiin mikä on olennainen ilmiö tutkittaessa polymeerien kulumista [6].

2.2 Abrasiivinen kuluminen

Abrasiivinen kuluminen on yleisin kulumistyyppi etenkin polymeeripohjaisilla materiaaleilla, joten sen mekanismeihin vaikuttaminen parantaa merkittävästi materiaalin kulumisominaisuuksia. Abrasiivinen kuluminen voidaan jakaa karkeasti kahteen prosessiin: kaksikappaleabraasioon ja kolmekappaleabraasioon. Kaksikappaleekulumista tapahtuu, kun kovat pinnan epätasaisuudet auraavat ja aiheuttavat plastista muodonmuutosta pehmeämmälle vastinpinnalle kulutussysteemissä. Myös murtumien syntyminen vastinpinnalle on mahdollista. Kolmekappaleekulumisessa kovat kuluttavat partikkelit tai pinnoista kulumi-

sen seurauksena irronnut jäte ovat osallisena kulumissysteemissä. Irronneet kovat partikkelit voivat ennestään lisätä pintojen kulumista. [6] Kuvassa 2 on havainnollistettu kaksi- ja kolmekappaleabraasion mekanismit.



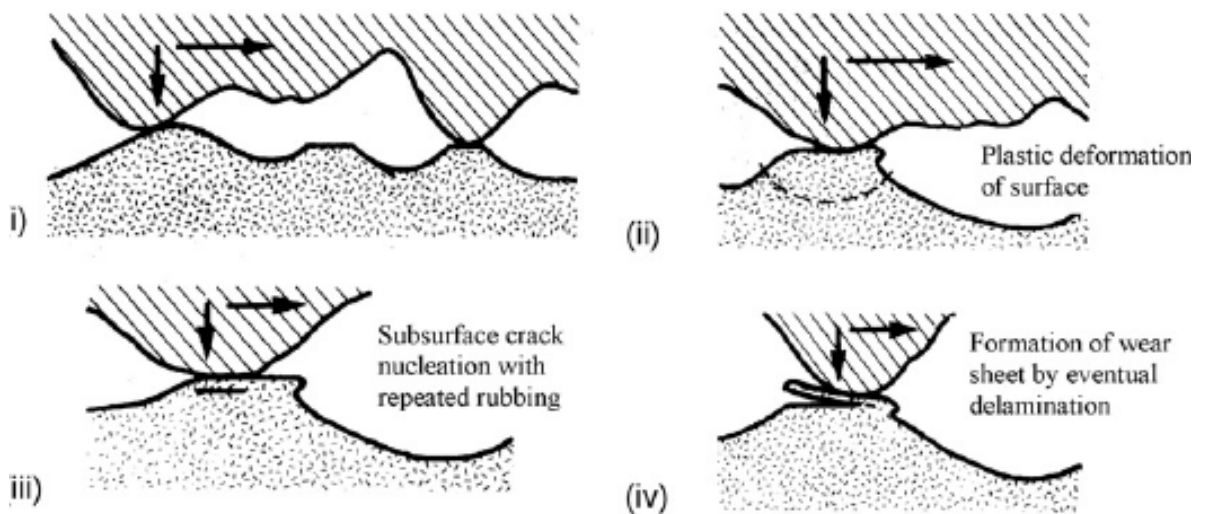
Kuva 2. Ylemmässä kuvassa havainnollistuu kaksikappaleabraasio ja alemmassa kolmekappaleabraasio [9]

Lujittavat nanopartikkelit nostavat myös samalla abraasiota vastinpinnalla. Tämä voi nostaa kitkakerrointa ja vastinpinnan karheutta ja estää suojaavan siirtokalvon muodostumista. [6] Siirtokalvon muodostumista käsitellään tarkemmin siirtokulumisen yhteydessä. Abraasio on voimakkaampaa, jos täyteaineena on nanokokoluokkaa suurempia lujitepartikkeleita. Kovat kontaktipintaa auraavat isomman kokoluokan lujitepartikkelit voivat estää kitkakerrointa alentavan siirtokalvon muodostumisen. Tutkimuksissa on huomattu, että nanokokoluokan partikkelit, ollessaan pinnan epätasaisuuksien kanssa samaa kokoluokkaa, voivat tasoittaa vastinpinnan epätasaisuuksia ja siten myös edistää suojaavan siirtokalvon muodostumista. Siirtokalvon muodostuminen ja paksuus riippuvat polymeerimateriaalista, kulutusympäristöstä ja sen syntyminen ei edellytä lujiteainetta matriisissa. [8]

2.3 Pinnan väsymiskuluminen

Pinnan väsymiskuluminen johtuu syklisestä jännitystilojen vaihtelusta pinnoilla. Tämä johtaa väsymismurtuman ydintymiseen. Luonteenomaista kulumistyyppille on palautumattomien muodonmuutosten kumuloituminen materiaalissa, minkä seurauksena ydintyy säröjä materiaaliin. Väsymiskuluminen esiintyy usein delaminaatiokulumisen yhteydessä, jossa sisäpinnan säröt ydintyvät ja yhdistyvät leikkausjännityksen seurauksena, mikä puolestaan johtuu pehmeämmällä pinnalla olevien kovien partikkelien välisestä adheesiovoimasta. Tämä johtaa suurempikokoisten partikkelien irtoamiseen pinnasta. [6]

Delaminaatiokulumisessa oletuksena on, että pinnat ovat aluksi vuorovaikutuksissa pintojen epätäydellisyyksien välityksellä. Plastinen muodonmuutos tapahtuu näissä pinnan kohdissa. Kun tangentialinen siirtymä kohdistuu pinnan rosoihin, havaitaan sen seurauksena kitkavoima. Pinnan epätasaisuuksiin kohdistuva normaali ja tangentialinen veto johtaa puristusjännityksiin rosujen edestä ja alapuolelta sekä vetojännitykseen niiden takapuolelta, minkä seurauksena pinnan läheisyydessä oleva materiaali kokee syklistä jännityksen vaihtelua. Pehmeämmällä pinnalla pinnan rosot kokevat herkästi muodonmuutosta ja osa niistä murtuu syklisen kuormituksen seurauksena. Lopputuloksena on suhteellisen sileä pinta. [6] Kuva 3 havainnollistaa delaminaatiokulumisen mekanismia.



Kuva 3. Delaminaatiokulumisen mekanismi [6]

Sileän pinnan muodostuttua vuorovaikutus on kovemman pinnan ja pehmeämmän tason välillä. Tällöin jokainen kohta pehmeämmällä pinnalla on syklisen jännitysten kohteena, kun kovemman pinnan rosot auraavat sitä. Kovan pinnan liike pehmeämpää vasten aiheuttaa plastista muodonmuutosta pehmeällä pinnalla, joka kumuloituu toistuvan kuormituksen seurauksena. Voimakas plastinen muodonmuutos muokkaantuneessa kerroksessa johtaa säröjen ydintymiseen materiaaliin. Pinnan alla olevat säröt pitenevät jatkuvan

syklisen kuormituksen seurauksena ja ydintyvät siten suuremmiksi säröiksi, jotka ovat kulutuksen kanssa samansuuntaisia. Kun materiaalin sisäiset säröt etenevät pinnalle asti, ne muodostavat hiutalemaista kulumisjätettä. Delaminaatiokuluminen on tyypillisempää metalleille ja keraameille, mutta sitä tavataan erityisesti suurimolekyyli-massaisen polyeteenin (UHMWPE) kanssa, joka on käytetty komponentti tekoniivissä, joissa kuormitus on tyypillisesti syklistä. [6]

2.4 Siirtokuluminen

Siirtokalvoja voi muodostua polymeeri-metalli- ja polymeeri-keraami- sekä polymeeri-polymeeri -rajapinnoille. Metallin tai keraamin välisessä rajapinnassa siirtokalvo muodostuu polymeeripinnasta, mutta siirron suunta ei ole selkeä, kun kyseessä on kahden polymeerin rajapinta. Siirto tapahtuu pintojen välisen adheesion seurauksena, mikä liukumisessa aiheuttaa leikkauksen kontaktissa olevan materiaalien pinnan alla. Siirtokalvo voi lämpötilasta riippuen esiintyä kiinteässä tai nestemäisessä tilassa. Erilaisia mekanismeja adheesiolle on esitetty, ja ne pitävät sisälvät Coulombin elektrostaattisia voimia, Van der Waalsin voimia ja kemiallisten reaktioiden seurauksena tapahtuvaa sitoutumista, joka tapahtuu kulutusprosessin aikana. [6]

Monet parametrit vaikuttavat tutkitusti siirtokalvon muodostumiseen ja sen rooliin myöhemmissä kulumisprosesseissa. Kalvon vaikutus riippuu sen stabiiliudesta, paksuudesta, siirtokalvojen välisestä koheesiosta, adheesion lujuudesta vastinpinnalla, kulutusympäristöstä eli nopeudesta, paineesta ja lämpötilasta. Myös polymeerin rakenteella on merkitystä, erityisesti pääketjujen taipuisuudella, sivuryhmillä ja kiteisyydellä. Siirtokalvon muodostumisella on tärkeä rooli erityisesti kitkakertoimen pienentämisessä ja kulutuksen vähentämisessä. [6]

Siirtokalvon muodostumisella on merkittävä rooli tribologisessa tutkimuksessa. Se toimii pintojen välisenä voiteluaineen ja suojaa vastinpintoja kulumiselta laskemalla kitkakerrointa ja kulumisnopeuksia. Polymeerit voivat siis toimia kulutussysteemeissä kiinteinä voiteluaineina muodostamalla siirtokalvon pintojen välille. Siirtokalvon muodostuksessa kuitenkin on ongelmana, että materiaalia kuluu sen muodostamiseen. [8]

2.5 Polymeerien kulumisominaisuudet

Polymeerimateriaalien kulumistyyppi on voimakkaasti riippuvainen kulumisparametreista, käytössä olevan polymeerin mekaanisista ominaisuuksista ja tämän polymeerin käyttäytymisestä näiden kulumisparametrien alaisena. Eri polymeerit käyttäytyvät eritaivoin kulumisympäristössä riippuen mm. niiden lujuusominaisuuksista, lämmönsiedosta sekä materiaalin ja vastinpinnan välisestä kitkakertoimesta. Vastinpintana testiolosuhteissa on useimmiten teräs. Taulukossa 1 on karakterisoitu muutamien polymeerityyppien ominaisuuksia kulumisessa.

Taulukko 1: Polymeerien ominaisuuksia [13]

Material	Friction coefficient	Operation temperature [°C]	Advantages	Disadvantages
Aliphatic polyamides	0.2 ÷ 0.5	– 40 ÷ + 85	Low wear and high fatigue resistance	Water sorption, high coefficient of friction
Aromatic polyamides	0.1 ÷ 0.3	– 100 ÷ + 200	Low wear, high fatigue resistance and heat stability	High cost, water sorption
Fluoroplastics	0.01 ÷ 0.05	– 269 ÷ + 260	Low friction, resistance to aggressive media	Creep and low mechanical strength
Polycarbonate	0.2 ÷ 0.5	– 60 ÷ + 125	Rigidity and resistance to aggressive media	Low fatigue strength
Polyacetals	0.1 ÷ 0.3	– 50 ÷ + 120	High wear and fatigue resistance	Abrasive effect due to high rigidity
Polyolefins	0.1 ÷ 0.3	– 100 ÷ + 100	High resistance to aggressive media	Low mechanical strength
Polyalkylene terephthalate	0.1 ÷ 0.3	– 20 ÷ + 115	Resistance to aggressive media and heat resistance	Sensitivity to hot water
Thermoplastic elastomers	0.3 ÷ 0.6	– 60 ÷ + 120	High elasticity and resistance to ambience	High friction and low mechanical strength
Polyetherether ketone	0.2 ÷ 0.4	– 30 ÷ + 250	High heat and ambient resistance, and γ -radiation.	High cost
Polyphenylene sulfide	0.2 ÷ 0.5	– 30 ÷ + 220	High wear and fatigue resistance	High cost

Taulukosta voidaan huomata, että eri tyyppisillä polymeereillä tribologiset ominaisuudet vaihtelevat ja että niiden käyttömahdollisuuksiin vaikuttavat kitkakertoimen ja käyttölämpötilan lisäksi myös hinta ja mahdolliset toimintaympäristön rajoitukset. [13] On huomattava, että kitkakertoimiin vaikuttavat materiaalin lisäksi olosuhteet ja vastinpinnan materiaali sekä pintojen karheus, joten arvot vaihtelevat ympäristöstä riippuen.

Kulumistyyppi riippuu paljon polymeerimateriaalin mekaanisista ominaisuuksista, esimerkiksi polyolefiineilla lujuus on matalaa, jolloin ne kokevat herkemmin abrasiivista kulutusta, verrattuna vaikka polyeetteriketoniin (PEEK) jolla on paremmat mekaaniset ominaisuudet. Jos materiaalilla on hyvä väsymisensieto, sen kulumistyyppiä hallitsee vähemmän esimerkiksi pinnan väsymisestä johtuvat kulumisilmiöt. Olosuhteilla ja ympäristöllä on myös suuri vaikutus millä tavoin kuluminen materiaalissa tapahtuu. Myös materiaalin morfologia voi vaikuttaa materiaalin kulumisominaisuuksiin, eli onko se

osakiteistä vai täysin amorfista. Taulukossa 2 on listattuna korkean suorituskyvyn polymeerejä ja niillä testauksessa havaittuja kulumistyyppisiä ja siirtokalvon muodostumista.

Taulukko 2. Polymeerien kulumistyyppien karakterisointi [14]

	Polymer	Wear mechanism	Transfer layer
Amorphous polymer	PEI	Group 1	No transfer layer
	PC	Abrasion	layer
	PAI	Group 2	Patchy
	PPSU	Adhesion and abrasion	discontinuous secondary layer
Semi-crystalline polymer	PET		layer
	PPS		
	PVDF	Group 3	Smooth
	UHMWPE	Adhesion	uniform primary layer
	PA6		

Taulukosta 2 huomataan, että kuluminen ei aina tapahdu vain yhdellä mekanismilla, esimerkiksi polyamidi-imidillä (PAI) ja polyfenyylisulfonilla (PPSU) kuluminen on sekä abrasiivista että adhesiivista. Taulukon mukaan polyeetteri-imidillä (PEI) ja polykarbonaattilla (PC) testauksessa havaittu kulumistyyppi on abrasiivista. Materiaalit, joilla kuluminen on pelkästään abrasiivista, ei myöskään muodostunut siirtokalvoa pintojen välille. Parhaiten suojaava siirtokalvo näyttäisi taulukon perusteella muodostuvan, kun kulumistyyppi on adhesiivinen. Tällöin abrasiiviselle kulumiselle tyypillinen irtoava kulumisjäte pintojen välissä ei häiritse siirtokalvon muodostumista. [14]

3. NANOKOMPOSIITTIIEN RAKENNE

Komposiitilla tarkoitetaan materiaalia, joka koostuu useammasta kuin yhdestä komponentista. Hyvä esimerkki komposiitista on hiilikuitulujitettu muovi: materiaalista löytyy lujitefaasina hiilikuitu ja matriisina polymeerimateriaali. Nanokomposiiteista puhuttaessa tarkoitetaan materiaaleja, jotka sisältävät nanokokoluokan komponentteja. Nanotiede -termiä käytetään, kun käsitellään partikkeleja, joiden vähintään yksi dimensio on 1-100 nanometrin luokkaa [2].

Polymeeripohjaisten komposiittien käyttö on lisääntymässä, sillä eri täyteaineilla voidaan saada paljon paranneltuja ominaisuuksia polymeerimateriaalille, joita sillä puhtaana materiaalina ei olisi. Polymeerimatriisissa käytetään usein lujittavia täyteaineita parantamaan niiden mekaanisia ominaisuuksia. Matriisimateriaalin ja täyteaineen valinnan tulee perustua valmiille tuotteelle asetettuihin vaatimuksiin, joita voivat olla esimerkiksi tietty lujuus, jäykkyys, lämmönkesto, sitkeys tai kemiallinen kestävyys. Komposiitin tarkoituksena on olla materiaali, jonka ominaisuudet ovat paremmat kuin sen komponenttien ominaisuudet erillisinä materiaaleina.

Tribologisesta näkökulmasta useimmiten polymeerimateriaali ei yksinään tarjoa riittävän hyviä kulumisominaisuuksia, johtuen muoveille tyypillisistä ominaisuuksista, joten on tarkoituksenmukaista yhdistää se johonkin toiseen komponenttiin, jolloin ominaisuuksia saadaan muokattua haluttuun suuntaan. Polymeerikomposiiteille on kulumistyyppinä ominaista siirtokuluminen ja siirtokalvon muodostuminen. Siirtokalvon muodostuminen on polymeerien kohdalla tribologisesti kiinnostava ilmiö, sillä se vähentää kitkakerrointa ja kulumisnopeutta sekä suojaa vastinpintoja systeemissä. [1][3][6]

3.1 Matriisimateriaali

Matriisimateriaalin valinta oikeaan käyttökohteeseen on tärkeää, jotta saataisiin halutunlaiset ominaisuudet. Muovien tapauksessa on olennaista pohtia tuotteen lopullinen käyttölämpötila, sillä useimpien kestumuovien mekaaniset ominaisuudet ovat voimakkaasti lämpötilariippuvaisia. Polymeeripohjaisilla materiaaleilla on niille ominainen lasisiirtymälämpötila, jonka yläpuolella materiaali alkaa pehmetä ja lämpötilan edelleen noustessa muuttua viskoosiksi nesteeksi. Polymeeriketjujen kasvaneen termisen liikkeen seurauksena materiaalin mekaaniset ominaisuudet muuttuvat: Erityisesti materiaalin lujuus ja jäykkyys laskevat. [7] Tämä täytyy ottaa huomioon erityisesti kohteissa, joissa materiaalin lämpötila voi nousta kitkan seurauksena, esimerkiksi kulutussysteemissä, jossa kap-

paleet liikkuvat toistensa suhteen. Muovilaatuja ja käyttökohteita on valtavat määrät, joten ei ole tarkoituksenmukaista käydä jokaista läpi luettelonomaisesti, vaan keskittyä yleisimpiin tribologisissa sovelluksissa käytettyihin muovilaatuihin.

Polytetrafluorieteeni (PTFE) on laajalti käytetty kestumuvilaatu kiinteänä voitelukomponenttina, johtuen sen alhaisesta kitkakertoimesta. Käyttöä kuitenkin rajoittaa sen suuret kulumisnopeudet. PTFE:n ominaisuuksia on pyritty parantamaan erityyppisillä nanopartikkeleilla ja -faaseilla sekä hiilinanoputkilla. Polyamidi (PA) on erinomainen laakerimateriaali, johtuen sen hyvästä kulumisvastuksesta ja lujuudesta. Polyamidia ja sen komposiitteja käytetään laajalti useissa sovelluksissa. Polyamidia käytetään esimerkiksi liukulaakereiden ja ohuiden polymeeripinnoitteiden valmistamiseen lujittavien täyteaineiden kanssa. Polyamidilla on erinomainen kulumisvastus teräksistä vastinpintaa vasten suhteessa muihin polymeerimateriaaleihin. Isoimmat tekijät, jotka vaikuttavat polymeerin kitkaan ja kulumiseen on partikkelikoko, morfologia ja täyteaineen konsentraatio materiaalissa. [5] [13]

Polymeeripohjaisia hammasrattaita, holkkeja ja liukulaakereita valmistetaan myös polyformaldehydistä, polykarbonaatista ja polyarylaateista. Kertamuoveista polyimidejä käytetään tribologisissa sovelluksissa muun muassa kitkan vähentämiseen. Polyimidejä voidaan käyttää korkean lämpötilan sovelluksissa, sillä niiden käyttölämpötilan yläraja voi olla jopa 260 °C. [13] Teknisiä erikoismuvilaatuja kuten PEEK, PAI ja PPSU voidaan käyttää kohteissa, joissa kuormitukset ovat suuria, johtuen niiden erinomaisista mekaanisista ominaisuuksista. Esimerkiksi PEEK säilyttää suuren lujuutensa myös korkeissakin lämpötiloissa ja sillä on myös hyvät liuku- ja kulutusominaisuudet, mikä tekee siitä sellaisenaankin hyvän materiaalin tribologisiin olosuhteisiin. Teknisten erikoismuovien kääntöpuolena on kuitenkin niiden korkea hinta painoyksikköä kohden. [14]

Suurimolekyyylimassaista polyeteeniä (UHMWPE), voidaan käyttää laakeripinnoissa ja lonkkanivelimplanttimateriaalina. Kulumisesta johtuva vaurioituminen kuitenkin lyhentää materiaalin käyttöikää. Nanohydroksiapatiittia on käytetty täyteaineena ominaisuuksia parantamaan. Polyakryyliniiri- (PAN) ja polystyreeni (PS) -kestumuoveja on käytetty autojen komponenteissa, ilmailuteollisuudessa ja rautatieollisuudessa. Polystyreeni-styreeniakryyliniiri (PS-SAN) -kopolymeeri antaa edistyneet mekaaniset ominaisuudet verrattuna kopolymeerin polymeereihin yksinään. [5]. Kaupallisia polymeerejä on lukuisia erilaisilla ominaisuuksilla, joten on mahdollista valita optimaalisin matriisimateriaali tietyt vaatimukset asettavaan toimintaympäristöön.

3.2 Komposiitin rakenne

Matriisin ja täyteaineen valinta vaikuttaa merkittävästi komposiitin lopullisiin ominaisuuksiin. Polymeerimatriisin tapauksessa useimmin täyteaineet ovat lujitteita, sillä niillä halutaan parantaa polymeerimateriaalin usein riittämättömiä lujuus- ja jäykkyysominaisuuksia. Lujiteaine voi olla kuitumuodossa tai partikkeleina ja täyteaineiden tilavuusosuutta voidaan muokata. Nanokokoluokan täyteaineissa on erityisen tärkeää hyvä dispersio matriisiin: Mikäli partikkelit muodostavat kasaumia, menetetään nanokokoluokalla tavoitellut edut. Prosessointimenetelmällä on suuri vaikutus parhaiden mahdollisten ominaisuuksien saavuttamiseen: Oikealla täyteaineen esikäsittelyllä voidaan vähentää agglomeraatiota ja parantaa täyteaineen sitoutumista matriisiin [3].

Komposiitteja voidaan muodostaa eri tavoilla. Partikkelimateriaali voi olla kovaa ja matriisi pehmeää materiaalia tai päinvastoin. **Bulkkimodifikaatiossa** matriisina toimii pehmeämpi materiaali ja täyteaineena on lujempi materiaali. Tällaisessa komposiitissa partikkelin tarkoituksena on lujittaa matriisia, eli parantaa sen mekaanisia ominaisuuksia, ja lisätä sen kykyä ottaa vastaan kuormitusta. Lujite voi olla partikkeli- tai kuitumuodossa. Kuitupartikkelien orientoimisella suurimman kuormituksen suuntaan voidaan vaikuttaa tässä suunnassa materiaalin lujuusominaisuuksiin. Bulkkimodifioitun komposiitin haittapuolena on usein se, että komposiitin sitkeys laskee verrattuna muokkaamattomaan materiaaliin. **Rajapintamodifikaatiossa** matriisimateriaali on kovaa ja pehmeät ja voitelevat komponentit toimivat täyteaineina. Tämän tyyppisissä komposiiteissa täyteaineen voitelevista ominaisuuksista seuraa matalampi kitkakerroin ja kitkan seurauksena tapahtuva lämpeneminen vähenee. [3]

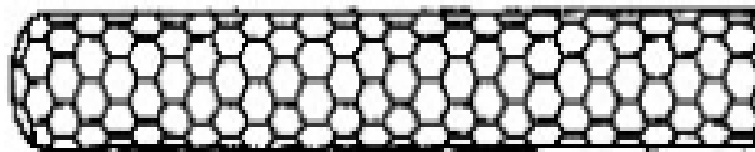
Olennaista on löytää paras mahdollinen suhde täyteaineelle ja matriisille. Jokaiselle polymeeri-nanopartikkeli -systeemille on olemassa optimaalinen suhde, jonka yli mentäessä lujuus, sitkeys ja jäykkyys heikkenevät [3]. Nanokokoluokan täyteaineet lujittavat isompia partikkeleita paremmin polymeerimatriisia, johtuen suuremmasta rajapinnasta matriisin ja partikkelien välillä. Parantuneet mekaaniset ominaisuudet voidaan havaita kimmoduulin kasvuna, parantuneena lujuutena ja kovuutena. Nanopartikkelien suuren ominaispinta-alan ansiosta vuorovaikutus kahden faasin välillä on voimakkaampi, kuin jos partikkelit olisivat kookkaampia ja rajapintaa olisi vähemmän.

3.3 Nanopartikkelityypit

3.3.1 Hiilinanoputket ja hiilinanokuidut

Moniseinämaiset nanoputket (MWNT), jotka ovat ikään kuin sisäkkäisiä hiilisylintereitä, löydettiin 1991 ja yksiseinämaiset nanoputket (SWNT) vain hieman niiden jälkeen. Yksiseinämaiset nanoputket muodostavat sylinterimäisiä rakenteita, joiden halkaisija on 0,7 - 1,4 nm ja pituus on mikrometrien luokkaa. Seinämät nanoputkissa koostuvat kuusikulmaisista aromaattisista renkaista, joka voidaan havaita kuvasta 3. SWNT rakenteilla moduuli on 1 TPa luokkaa ja murtolujuus 37 GPa, kun taas vertailun vuoksi MWNT rakenteella vetolujuus on 1,7 GPa luokkaa. Grafeenilla puolestaan murtolujuus on 20 GPa:n luokkaa. [5]

Hiilinanoputket, etenkin yksiseinämaiset, ovat siis poikkeuksellisen jäykkiä ja lujia. Tiheysnormalisoitu moduuli ja lujuus SWNT:llä on 19 ja 56 kertaa suuremmat kuin teräslangalla, vaikka tiheys vastaa vain yhtä seitsemäsosaa teräksen tiheydestä. [7] Komposiittina nanoputket lisäävät huomattavasti polymeerien lujuus- ja jäykkyysominaisuuksia. Lujuusominaisuuksien lisäksi ne parantavat matriisimateriaalin kulumiskestoa alentamalla kitkakerrointa verrattuna puhtaaseen matriisimateriaaliin. [5]



Kuva 4. Yksiseinämäisen hiilinanoputken, SWNT, rakenne [7, s. 725]

Matalilla hiilinanoputkikonsentraatioilla nanokomposiitin käyttäytyminen on riippuvaisempaa nanoputkien elastisesta käyttäytymisestä. Korkeilla CNT konsentraatioilla ominaisuudet riippuvat hiilinanoputkien plastisista ominaisuuksista. [5] Hiilinanoputkien merkittävin sovellus on toimia lujitteena matalan kitkakertoimen polymeereissä, kuten PTFE:ssä. Tällaisen polymeerin kulumisvastus kasvaa nanoputkien lujittavan vaikutuksen seurauksena. Komposiitin ominaisuuksiin vaikuttaa suuresti nanoputkien dispersion laatu matriisissa. Suurilla pitoisuuksilla nanoputkilla on taipumus muodostaa kasaumia, jolloin kokoluokan edut menetetään. In-situ-polymeraatiolla saadaan aikaiseksi tasaisin dispersio ja parhaimmat mekaaniset ominaisuudet. Usein nanoputket käsitellään kemiallisesti ennen matriisiin saattamista kasaumien syntymisen välttämiseksi ja dispersion laadun parantamiseksi. [3][5]

Hiilinanokuitua (CNF) tuotetaan kaasufaasissa hiilivetyjen pyrolyysissä. Hiilinanokuidun ominaisuudet lähenyvät erilliskiteisen grafeenin ominaisuuksia. Nanokuitua voidaan tuottaa suuria määriä matalilla kustannuksilla verrattuna tavanomaisiin hiilikuituihin. Nanokuitujen halkaisija on n. 50-200 nm, joten niiden halkaisija on selvästi nanoputkia suurempi. Nanokuitujen pituudella on suuri vaikutus lopullisen komposiitin ominaisuuksiin, tavallisimmin nanokuitujen pituus on 2-6 mikrometriä. Nanokuitujen, joiden halkaisija on 100 nm vetolujuus on. 2,2 GPa luokkaa. Hiilinanokuituja käytetään erityisesti parantamaan materiaalin lujuusominaisuuksia halutussa suunnassa. Nanokuidun ja nanoputkien etuna on pienestä koosta johtuva suuri rajapinta matriisimateriaalin kanssa. [2] [15]

3.3.2 Keraamipohjaiset partikkelit

Nanosavet ovat laajalti tutkittu nanopartikkeliryhmä erilaisissa polymeerimatriiseissa ja useissa sovelluksissa. Nanosavi voidaan saattaa polymeerimatriisiin liuossekoituksella (*solution blending*), sulasekoituksella (*melt blending*) tai in-situ polymeraatioprosesseilla. [5]

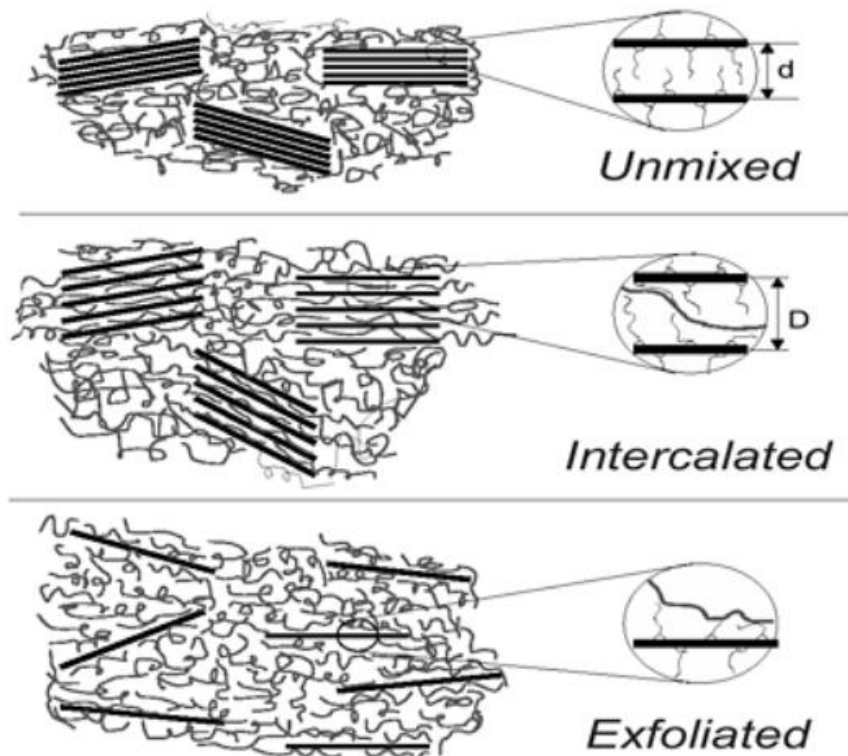
MMT eli **montmorilloniittisavet** ovat paljolti tutkittu nanokomponenttiryhmä. Luonnollinen montmorilloniitti koostuu sadoista yksittäisistä levymäisistä partikkeleista, joiden dimensiot ovat nanometrin luokkaa. Levyjä pitää paikallaan sähköstaattiset voimat siten, että viereisten partikkelien väliin jää noin 0,3 nm väli. Montmorilloniittisavien tiheys vaihtelee koostumuksen mukaan, mutta yleisesti se on lähellä $2,5 \text{ g/cm}^3$. Rakenteeltaan esimerkiksi natriummontmorilloniitti on kiteinen kerroksellinen mineraali, jossa keskellä oleva kahdeksankulmainen alumiinioksiditaso on kerrostunut kahden tetraedrisen siliikaattitason väliin. [7, s. 728]

Siliikaattitasojen välissä olevaa rakoa kutsutaan välikerrokseksi (Eng. *Interlayer*), natriumionit sijaitsevat tässä raossa. Natriummontmorilloniitilla on voimakkaasti polaarinen, epäorgaaninen rakenne, joka on hydrofiilinen ja sekoittumaton useimpien orgaanisten molekyylien kanssa, kuten monomeerien ja polymeerien. Kuitenkin natriumkationi rakenteen välikerroksessa voi vaihtaa paikkaa orgaanisten kationien kanssa, jolloin muodostuu niin kutsuttua organofiilistä montmorilloniittia. [7, s. 728]

Nanosavipartikkelien dispersiossa polymeereihin polymeerikomposiittien valmistuksessa on kaksi päävaihetta: **interkalaatio** (Eng. *Intercalation*) ja **eksfoliaatio** (Eng. *exfoliation*), jälkimmäistä kutsutaan myös usein delaminaatioksi. Interkalaatiovaiheessa tila yksittäisten savikerrosten välissä kasvaa, kun orgaaniset kationit, polymeeriketjut tai monomeerimolekyylit diffundoituvat välikerrokseen. Eksfoliaatiossa, yksittäiset savi – siliikaattikerrokset erkanevat toisistaan ja dirpergoituvat polymeerimatriisiin ilman näennäisiä hiukkasten välisiä vuorovaikutuksia.

Useimmin parhaimmat ominaisuudet saavutetaan, kun delaminaatio on täydellinen. Interkalaatio ja eksfoliaatio ovat seurauksia kumi-elastisuuden entropisista voimista. Kun

interkalatoidut monomeerit polymeroituvat tai kun esimuodostuneet polymeerit diffundoituvat välikerrokseen, orientoituvat ne tasomaisten silikaattikerrosten kanssa saman suuntaisiksi. Kuvassa 4 on esitetty nanosavikomposiitin rakenne eri vaiheissa. [7, s. 728]



Kuva 5. Montmorilloniittinanosavikomposiitin valmistuksen eri päävaiheet [5]

Jäykkyyden kasvu on yksi tärkeimmistä ominaisuuksista, joka saadaan aikaiseksi eksfolioidussa montmorilloniitti-polymeeri -komposiitissa. Montmorilloniitin lamellien jäykkyys säilyy lähes vakiona komposiittia lämmitettäessä. Lujittava vaikutus nousee merkittävästi, kun polymeerin lämpötila nousee yli sen lasisiirtymälämpötilan. [7, s. 734]

TiO_2 , SiO_2 , ZrO , SiC , Si_3N_4 ja Al_2O_3 ovat eräitä yleisimmin nanopartikkeleina käytettyjä keraamipartikkeleja. Niiden lisääminen polymeerimatriisiin havaitaan usein kulumisvastuksen paranemisena. Keraamipartikkeleja käytetään usein jauheena, jossa partikkelikoko on 50-100 nm luokkaa. Laajimmin käytetty täyteaine polymeeripohjaisissa keraaminanokomposiiteissa on alumiinioksidi. Etenkin Alumiinioksidin on havaittu jo pienillä tilavuusosuuksilla vähentävät kulumisnopeutta ja kitkakerrointa mm. polyimidi - ja polytetrafluorieteenipohjaisissa komposiiteissa. Myös muilla termoplasteilla on havaittu parantunutta kulutusvastusta alumiinioksidin myötä. [5]

4. NANOPARTIKKELIEN VAIKUTUS KULUMISEEN

Perusperiaate, kun selitetään nanopartikkelien aiheuttamia parannuksia tribologisissa ominaisuuksissa, voidaan tiivistää seuraaviin mekanismeihin: 1. Mekaaniset ominaisuudet paranevat ja terminen stabiilius lisääntyy verrattuna puhtaaseen matriisimateriaaliin. 2. Suojaavan siirtokalvon muodostuminen vastakappaleen pinnalle. 3. Materiaalin pienempi pinnankarheus ja vähentynyt materiaalin poistuminen johtuen polymeeriketjujen ja täyteainepartikkelien samasta kokoluokasta. [5] Nanopartikkelien lisäämisellä matriisiin halutaan vähentää materiaalin kulumista, kun kaksi pintaa ovat toisiaan vasten suhteellisessa liikkeessä. Kulumisessa materiaalia irtaoo pinnalta ja siirtyy paikaltaan kontaktialueella. Tyypillisin kulumismekanismi, johon halutaan vaikuttaa, on abrasiivinen kuluminen. Vastinpintojen välisen kitkavoiman aiheuttama lämpeneminen voi johtaa polymeerin pehmenemiseen, sulamiseen tai hapettumiseen, johon myös halutaan vaikuttaa muokkaamalla polymeerin ominaisuuksia nanopartikkelien avulla. [6] Perinteisiin komposiitteihin nähden nanokomposiittien suurimpana etuna on se, että niissä sitkeys ja lujuusominaisuudet paranevat samanaikaisesti ja isotrooppisesti [3].

Jos polymeerin ja täyteainepartikkelien välillä on attraktiota tai sidos, voi tämä johtaa polymeeriketjujen vapaan tilavuuden vähenemisen partikkelien lähellä, joka havaitaan lasisiirtymäalueen laajenemisena ja lasisiirtymälämpötilan nousuna. Ilmiönä siis polymeeriketjujen liike rajoittuu ja sen seurauksena matalan lämpötilan lämpöliike vähenee. [7] Lasisiirtymälämpötilan kasvaminen on edullinen ominaisuus kulutusympäristöissä, sillä aina osa systeemin liike-energiasta muuttuu kappaleen sisäenergiaksi ja siten nostaa materiaalin lämpötilaa. Lämpötila voi kulumispinnalla nousta lasisiirtymälämpötilan tasolle, jolloin polymeerin mekaaniset ominaisuudet alkavat muuttua, usein ei toivottuun suuntaan. Ideaalinen tilanne saavutetaan, kun materiaali lasisiirtymälämpötila on korkeampi, kuin mihin materiaalin lämpötila nousee käyttökohteessaan.

Tutkimuksissa on havaittu, että jo pienillä pitoisuuksilla jäykät nanopartikkelit parantavat merkittävästi polymeerien mekaanisia ominaisuuksia, erityisesti jäykkyyttä ja lujuutta. Parantuneet ominaisuudet ovat seurausta suuresta määrästä nanokokoluokan partikkeleja. Materiaalin poistuminen kulutuksessa on pienempää, kun täyteaineiden koko vastaa ympäröivien polymeeriketjusegmenttien kokoa. Nanopartikkelien sitoutuminen matriisiin on parempaa kuin mikro- tai makropartikkeleilla, johtuen nanopartikkelien suuremmasta ominaispinta-alasta. Tribologisesta näkökulmasta on olennaista, että partikkeli ovat pieniä ja ne ovat homogeenisesti dispergoituneet matriisiin. [6] Lujittavat nanopartikkelit saattavat lisätä kitkakerrointa, mutta tutkimuksissa on havaittu, että ne voivat myös edesauttaa siirtokalvon muodostumista tasoittamalla vastinpintaa [3].

4.1 Partikkelikoon merkitys

Yksi nanopartikkelien merkittävistä eduista on vähentynyt abraasiokuluminen. Näin ollen on mahdollista vähentää pinnan vaurioitumista, kun korvataan perinteiset täyteaineet nanokokoluokan partikkeleilla. Jos partikkelit ovat isoja ja kovia, ne irtoavat herkemmin pehmeästä polymeerimatriisista ja siten vaikuttavat komposiitin abrasiiviseen kulumiseen. Irronneet partikkelit ollessaan osallisena kulutussysteemissä aiheuttavat kulumista ja vauriota vastakappaleeseen. [5] Jos käytettäisiin mikrokokoluokan kovia partikkeleja lujittamassa matriisia olisi seurauksena vastinpinnan kasvanut abraasiokuluminen. Liiallinen abraasio estää pintoja suojaavan siirtokalvon muodostumisen ja kasvattaa siten kitakerrointa ja pinnan karheutta, joka johtaa komposiitin kolmikappalekulumiseen. [8]

Nanopartikkelilla on suuri ominaispinta-ala ja pintaenergia johtuen niiden pienestä kokoluokasta. Nanopartikkelit pystyvät samasta kokoluokasta johtuen reagoimaan makromolekyyliketjujen kanssa joko kemiallisesti tai fysikaalisesti parantaen vuorovaikutusta matriisin ja partikkelien välillä. [5] Paremmiin matriisiin sitoutunut partikkeli ei irtoa niin herkästi, jolloin on mahdollista vähentää irronneiden lujitepartikkelien osuutta kulumisessa. Pienemmän kokoluokan ansiosta nanomateriaali sitoutuu makromateriaalia paremmin matriisiin. Makrokokoluokan partikkeleilla kolmikappalekuluminen on todennäköisempää, sillä partikkelit irtoavat herkemmin kokonsa takia.

4.2 Partikkelien vaikutus polymeerimateriaalin ominaisuksiin

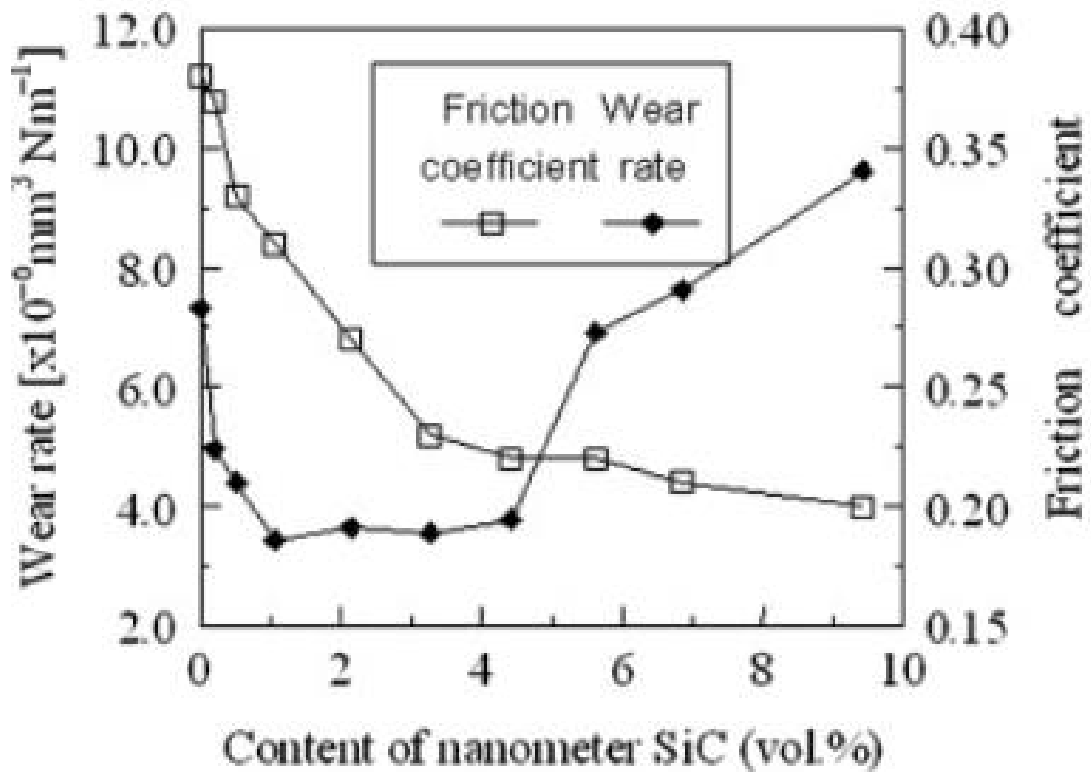
Tribologiset ominaisuudet, kuten kitka ja kuluminen, eivät ole pelkästään materiaalin luontaisia ominaisuuksia vaan riippuvat koko tribologisesta systeemistä. Tämän takia jokainen tribologinen materiaali täytyy suunnitella käyttösovelluksensa vaatimusten mukaiseksi. Partikkelimateriaalilla ja tilavuusosuudella voidaan vaikuttaa lopullisen materiaalin tribologisiin ominaisuuksiin, jotta ne vastaisivat toimintaympäristönsä vaatimuksia.

Jokaisella polymeeri-täyteaine kombinaatiolla on olemassa optimaalinen täyteainepitoisuus, jolla saavutetaan parhaat mahdolliset ominaisuudet. Tämän pitoisuuden muuttuessa komposiitin ominaisuudet heikkenevät. Esimerkiksi nanokeraamilujitetuilla polymeereillä optimaalinen tilavuusosuus on 1-4 vol.-%. Matala optimaalinen tilavuusosuus voidaan selittää sillä, että korkeilla pitoisuuksilla partikkeleilla on taipumus muodostaa kasaumia matriisiin ja huonontaa kitka- ja kulumisominaisuuksia lopullisessa komposiitissa. Kasaumien muodostuessa menetetään nanokokoluokasta saatavat edut. [3] Taulukossa 3 on listattuna joidenkin nanokomposiittien ominaisuuksia optimaalisella partikkeliosuudella.

Taulukko 3. Erilaisten nanokeraamikomposiittien ominaisuuksia [3]

Matrix/Nanoparticle	Nanoparticle Size (nm)	Content for Optimal Wear Resistance (vol.%)	Change of Coefficient of Friction	Minimum Wear Rate ($10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ Nm}^{-1}$)	Wear Rate of Pure Polymer ($10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ Nm}^{-1}$)
PEEK/Si ₃ N ₄	<50	3.3	↓	1.3	7.4
PEEK/SiO ₂	<100	4.4	↓	2.4	7.4
PEEK/SiC	<100	1.06–4.4	↓	3.4	7.4
PEEK/ZrO ₂	10	1.8	↓	3.9	7.4
PPS/Al ₂ O ₃	33	2	↑	12	23
PPS/TiO ₂	30–50	2	↓	8	16.6
PPS/CuO	30–50	2	↓	4.6	16.6
PTFE/ZnO	50	15	Less change	13	1125.3
PPESK/SiO ₂	20	14.5	↓	2.95	89.06
PPESK/TiO ₂	40	1.75	↑	4.86	80.12
PPESK/Al ₂ O ₃	40	1	↑	7.31	80.12

Taulukosta 3 huomataan, että kulumisnopeus verrattuna puhtaaseen polymeeriin pienee kaikilla taulukoiduilla materiaaleilla nanopartikkelien myötä. Kitkakerroin laskee useimmilla polymeerimateriaaleilla, mutta esimerkiksi titaanioksidilla lujitetussa polyftalasiinieetterisulfoniketonimatriisissa, PPESK/TiO₂, se nousee. Optimaaliseen partikkeli- osuuteen vaikuttaa siis käytettävä matriisimateriaali ja partikkelityyppi. On huomioitavaa, ettei kitkakertoimen aleneminen aina tarkoita pienentyntä kulumista. Kuva 6 havainnollistaa kitkakertoimen ja kulumisnopeuden muutosta, kun nanopartikkeliosuus, joka tässä tapauksessa on piikarbidin (SiC) osuus, muuttuu PEEK matriisissa.



Kuva 6. Kulumisnopeuden ja kitkakertoimen muutos lujitteen tilavuusprosentin suhteen [3]

Kuvaa 6 vastaavalla kuvaajalla voidaan hahmottaa polymeerin ja täyteaineen optimaalista pitoisuutta, joka on kuitenkin ominainen jokaiselle polymeeri-täyteaine yhdistelmälle. Tärkeintä on huomata, että matalinta kitkakeroa ei useinkaan saavuteta samalla pitoisuudella kuin pienintä kulumisnopeutta. Optimaalinen suhde kitkakertoimen ja kulumisnopeuden suhteen saavutetaan käyrien leikkauspisteessä. Kitkaan ja kulumiseen vaikuttaa myös suuresti vastinpinnan materiaali, karheus ja koko kulutussysteemi.

Yksi havaittu nanokokoluokan vaikutus on polymeerimatriisin lasisiirtymälämpötilan (T_g) muutos, kun siihen on lisätty nanopartikkeleita. Molempia, lasisiirtymälämpötilan kasvuja ja nousuja, on havaittu tutkimuksissa. Muutokset lasisiirtymälämpötilassa ovat riippuvaisia matriisin ja partikkelien vuorovaikutuksesta. Taulukossa 4 on esitettyä eri matriisimateriaalien ja partikkelityyppien aikaansaamia muutoksia lasisiirtymälämpötilassa verrattuna puhtaaseen polymeeriin. Taulukon tuloksissa on käytetty pieniä tilavuusosuuksia nanopartikkeleita, oletuksena on, että suurempia muutoksia lasisiirtymälämpötiloissa havaittaisiin suuremmilla tilavuusosuuksilla. Taulukosta 4 voidaan havaita, että esimerkiksi polypropeenikarbonaatin lasisiirtymälämpötila kasvaa 13 astetta, kun siihen on seostettuna neljä painoprosenttia nanosavea. Riippuen matriisi- ja partikkelimateriaalista voidaan taulukosta havaita, että muutokset voivat olla olemattomia, tai että lasisiir-

tymälämpötila voi myös laskea nanopartikkelilisäyksen myötä. Ristisilloittuvilla polymeereillä on huomattu, että nanopartikkelit voivat vaikuttaa ristisilloittumistiheyteen verrattuna puhtaaseen polymeerimateriaaliin. Ilmiö on seurausta siitä, että nanopartikkelin pinta ja ristisilloitusaine vuorovaikuttavat keskenään häiriten ristisilloittumisprosessia ja siten alentaen ristisilloittumistiheyttä. [4]

Taulukko 4. Eri matriisipolymeerien ja nanopartikkelien yhdistelmien vaikutus lasisiirtymälämpötilaan. [4]

Polymer	Nanofiller	T_g change (°C)
Polystyrene	SWCNT	3
Polycarbonate	SiC (0.5–1.5 wt%) (20–60 nm particles)	No change
Poly(vinyl chloride)	Exfoliated clay (MMT) (<10 wt%)	–1 to –3
Poly(dimethyl siloxane)	Silica (2–3 nm)	10
Poly(propylene carbonate)	Nanoclay (4 wt%)	13
Poly(methyl methacrylate)	Nanoclay (2.5–15.1 wt%)	4–13
Polyimide	MWCNT (0.25–6.98 wt%)	–4 to 8
Polystyrene	Nanoclay (5 wt%)	6.7
Natural rubber	Nanoclay (5 wt%)	3
Poly(butylene terephthalate)	Mica (3 wt%)	6
Poly(lactide)	Nanoclay (3 wt%)	–1 to –4

Lasiirtymälämpötilan kasvaminen on yleensä haluttu ominaisuus sovellusten kannalta, joissa materiaalilta vaaditaan hyviä mekaanisia ominaisuuksia. Lasiirtymälämpötilan yläpuolella polymeerimateriaalin mekaaniset ominaisuudet heikkenevät, kun molekyyliketjujen terminen liike lisääntyy. Kulutusympäristöissä usein lämpötila nousee kitkavoiman voittamiseen tarvittavan liike-energian seurauksena, joten korkeampi lasisiirtymälämpötila on eduksi mekaanisten ominaisuuksien säilyttämiseksi myös korotetuissa lämpötiloissa.

5. KÄYTTÖKOHTEET

Polymeeripohjaisten nanokomposiittien käyttö ei ole vielä kovin laaja-alaista tribologisissa sovelluksissa, johtuen siitä, että tutkimustieto on vielä hyvin tuoretta ja uutta tutkimusta tehdään jatkuvasti. Polymeerien käyttö tribologisissa kohteissa on yleistynyt, sillä on havaittu, että polymeereillä on monia hyödyllisiä ominaisuuksia kulutusympäristöihin. Polymeerimateriaalien etuna on elastisuus, mukautuminen äkillisiin jännitystiloihin ja useimmiten matala kitkakerroin. Polymeerien ominaisuuksien varioinnin helppous erilaisilla kemiallisilla ja fysikaalisilla keinoilla mahdollistaa niiden käytön laajassa mittakaavassa. [1]

Lujittamattomia polymeerimateriaaleja kuten HDPE, PEEK ja PTFE ja näiden seoksia on nykyisin käytössä etenkin laakerimateriaaleina. PTFE käytetään myös täyteaineena vähentämään kitkaa kesto- ja kertamuoveissa. Näiden materiaalien käyttäytymistä on tutkittu laajalti erilaisissa olosuhteissa metallista vastinpintaa vasten. Tutkimuksissa on huomattu, että muodostamalla komposiitteja erilaisten lujittavien täyteaineiden kanssa, myös näiden materiaalien ominaisuuksia kulutusympäristöissä voidaan parantaa. [12] [13]

Viimevuosikymmenien aikana polymeerikomposiittien käyttö etenkin auto- ja lentokoneiteollisuudessa on kasvanut, johtuen polymeerien tarjoamista kevyemmistä ratkaisuista metalleihin nähden. Vähentämällä esimerkiksi auton tai lentokoneen massaa, voidaan vaikuttaa esimerkiksi polttoaineen kulutukseen. Polymeerikomposiitit ovat tarkasti räätälöitävissä ominaisuuksiensa suhteen muuttamalla partikkeliosuutta, partikkelimateriaalia, partikkelikokoa ja -muotoa, joten ne tarjoavat monipuolisen vaihtoehdon perinteisille metallimateriaaleille. [3]

Polymeeripohjaisia nanokomposiitteja käytetään myös kasvavissa määrin rakennemateriaaleissa ja lukuisissa tribologisissa sovelluksissa, kuten laakereissa, hammaspyörissä, epäkeskoissa, tiivisteissä ja tyhjiöpumpuissa. Erityisesti polymeeripohjaisia nanokomposiitteja sovelletaan alueilla, joissa on mahdotonta käyttää perinteisiä voiteluaineita ja halutaan hyödyntää polymeereille tyypillistä ominaisuutta toimia kiinteänä voiteluaineena. Joissakin tapauksissa tribologiset ominaisuudet ovat pääasiassa seurausta materiaalin pintaominaisuuksista, joten myös nanopartikkelipinnoitteita kehitetään. [4]

5.1 Edut perinteisiin materiaaleihin nähden

Tribologian tarkoituksena on tutkia osien kulumista ja vaikuttaa kulumisessa tapahtuviin mekanismeihin. Kuluminen vähentämisellä on suuressa mittakaavassa isot taloudelliset hyödyt. Huollon ja osien uusimisen tarve vähenee, kun kulumista esimerkiksi koneiden liikkuvissa osissa voidaan vähentää. Uudet materiaalit ja voiteluaineet ja niiden kehittäminen ovat merkittävässä osassa uuden sukupolven kulumisympäristöjen suunnittelussa,

joilla voidaan saavuttaa merkittäviä etuja nykyisiin materiaaleihin ja tribologisiin systeemeihin nähden.

Polymeerikomposiitit tarjoavat hyvän lujuuden suhteessa materiaalin painoon. Tribologisista systeemeistä erityisesti laakerit sisältävät liukuvia rajapintoja ja ovat osallisena liki kaikissa liikkuvissa mekaanisissa systeemeissä. Tällaiset systeemit usein ovat kriittisesti riippuvaisia laakerien toiminnasta, joka puolestaan riippuu monesti voitelusta, olosuhteista ja ympäristöstä. Voiteluaineen pettäminen voi johtaa koko mekaanisen systeemin toiminnan hankaloitumiseen. Polymeerejä voidaan käyttää kohteissa, joissa perinteiset voiteluaineet ei tarjoa riittävää suoristuskkyä, kiinteinä voiteluaineina, jolloin pintojen väliin muodostuu polymeerin pehmenemisen seurauksena kitkakerrointa pienentävä siirtokalvo. [8]

5.2 Tulevaisuuden ratkaisut

Satelliiteissa ja avaruusteollisuuden systeemeissä on lukuisia mekaanisia liikkuvia osia, joiden luotettavuus ja käyttöikä ovat rajoitteellisia johtuen voiteluaineen hajoamisesta ja liiallisesta kulumisesta. Monien tällaisten systeemien tarkoitus olisi pysyä avaruudessa kymmeniä vuosia ja kestää vallitsevia olosuhteita, kuten atomaarista happea, auringon säteilyä ja satojen asteiden lämpötilan syklistä vaihtelua. Tällainen ympäristö asettaa korkeat vaatimukset materiaalille. Käytössä on ollut kiinteänä voiteluaineena toimivia polymeerejä kuten PTFE:tä ja nanokomposiittipinnoitteita. Kehitteillä on jatkuvasti uusia materiaaleja ja menetelmiä tribologisten osien valmistamiseen, jotta ne kestäisivät vaativissa olosuhteissa. [10] Polymeerimateriaalien kehittyessä todennäköisesti monia perinteisesti metallista valmistettuja koneiden liikkuvia osia voidaan korvata muovimateriaaleilla.

Polymeerimateriaalit ovat metalleja ja metallikomposiitteja parempia bioyhteensopivuudeltaan, ne ovat kevyempiä ja niillä on hyvä korroosionsietokyky. Biologisissa sovelluksissa voidaan hyödyntää etenkin suurimolekyyylimassaista polyeteeniä (UHMWPE), kemialliselta luonteeltaan sekä fysikaalisilta ja mekaanisilta ominaisuuksiltaan se on hyvin samankaltaista kuin biokudos. UHMWPE on erityisesti käytössä implanttituotannossa. UHMWPE:n mekaanisia ominaisuuksia halutaan entisestään parannella nanokeraamipartikkeleilla ja tutkimustyötä tehdään paljon. Tulevaisuudessa tullaan todennäköisesti hyödyntämään haastavimmissakin lääketieteellisissä kohteissa komposiittimuotoista UHMWPE:tä. [11] Väestön eläessä nykypäivänä vanhemmaksi kuin aiemmat sukupolvet, esimerkiksi tekonivelimplanttien tarve tulee nousemaan ja kehitystyötä biotribologisten materiaalien parissa tarvitaan.

6. YHTEENVETO

Tärkeimmät pääkohdat kandidaatintyöstä:

1. Useimman polymeerimateriaalit eivät ole sellaisenaan ominaisuuksiltaan riittäviä tribologisiin sovelluksiin
2. Tarvitaan sopiva täyteaine parantamaan ominaisuuksia
3. Nanokokoluokan partikkeleilla saadaan paranneltua materiaalin mekaanisia- ja kulumisominaisuuksia
4. Polymeerimateriaaleilla on niille ominaisia etuja metalleihin nähden tribologiassa

Polymeerejä ei ole voitu aikaisemmin kovin laaja-alaisesti hyödyntää tribologisissa ympäristöissä, johtuen niiden heikosta lujuudesta, sitkeydestä ja lämmönsiedosta verrattuna metalleihin. Polymeerimateriaaleja saadaan kuitenkin nykyisin modifioitua tällaisiin olosuhteisiin sopiviksi lisäämällä niihin nanokokoluokan täyteainetta. Nanomateriaalilla tarkoitetaan materiaalia, jonka vähintään yksi dimensioista on alle 100 nm. Polymeeriketjusegmenttejä vastaavasta koostaan johtuen tällaiset partikkelit sitoutuvat isompia partikkeleja paremmin matriisiin. Nanomateriaalit toimivat polymeerimatriisissa lujitteena, ne parantavat etenkin materiaalin sitkeyttä ja lujuutta. Mekaanisten ominaisuuksien paraneminen johtaa myös polymeerimateriaalien kulumisnopeuksien merkittävään pienenemiseen. Suuret kulumisnopeudet ovat tribologisesta näkökulmasta olleet iso ongelma polymeerimateriaalien kohdalla.

Nanokokoluokan täyteaineet vähentävät abrasiivista kulumista ja saattavat joissakin tapauksissa edesauttaa suojaavan siirtokalvon muodostumista vastinpintojen välille. Abrasiivinen kulumisen on polymeerimateriaalien yleisin kulumistyyppi, joten siihen vaikuttaminen on tärkeää suunniteltaessa tribologisia polymeerimateriaaleja. Partikkelien irtoaminen on parantuneen adheesion seurauksena pienempää, jolloin kolmekappaleabraasiota tapahtuu vähemmän kuin isoja lujitepartikkeleita sisältävän komposiitin tapauksessa. Joissakin tapauksissa nanomateriaalien on havaittu nostavan polymeerin lasisiirtymälämpötilaa, mikä on etu systeemeissä, joissa hankaavat pinnat lämpenevät kitkan vaikutuksesta.

Polymeerimateriaaleilla on kyky toimia kiinteinä voiteluaineina niille tyypillisen siirtokulumisen ansiosta. Polymeeri muodostaa itsestään voitelevan siirtokalvon pintojen välille, mikä vähentää kitkaa ja abraasiota. Materiaalia kuitenkin kuluu siirtokalvon muodostumiseen, joten tavoitteena olisi mahdollisimman stabiili kalvo. Polymeeripohjaiset nanokomposiitit tarjoavat hyvän tribologisen ratkaisun sovelluksiin, joissa perinteiset voiteluaineet eivät toimisi, vaan tarvittaisiin kiinteää voiteluominaisuutta. Polymeerima-

teraaaleilla on hyvä lujuus-paino –suhde ja ne ovat edullisia metalleihin nähden. Prosessointiin on useita mahdollisuuksia, ja polymeerikomposiitteja on mahdollista muodostaa monipuolisesti, johtuen laajasta skaalasta erilaisia kaupallisia polymeerejä ja täyteaineita.

LÄHTEET

- [1] A. Abdelbary, Wear of Polymers and Composites, Woodhead Publishing, Oxford, 2014
- [2] J. H. Koo, Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, The McGraw-Hill Companies, 2006
- [3] K. Friedrich et al. Tribology of Polymeric Nanocomposites: Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings (2nd Edition), Butterworth-Heinemann, 2013
- [4] D.R Paul, L.M. Robeson, Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, Polymer, Vol. 49, Issue 15, July 2008
- [5] J.P. Davim et al. Tribology of Nanocomposites, (pp. 1-18), University of Aveiro, 2012
- [6] A. Dasari et al. Fundamental Aspects and Recent Progress on Wear Damage in Polymer Nanocomposites, Materials Science and Engineering R: Reports, Volume 63, Issue 2, 15 January 2009
- [7] L.H Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, 4th Edition, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 2006
- [8] D.L. Burris et al. Polymeric Nanocomposites for Tribological Applications, Macromolecular Materials and Engineering, Volume 292, Issue 4, 2007
- [9] Kuva saatavilla: http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=mechanisms_of_wear&cache=cache&media=abrasive_wear.png [viitattu 29.5.2018]
- [10] A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, Composites Science and Technology, Vol. 65, Issue 5, 2005
- [11] S.A. Mirsalehi et al. Nanomechanical and tribological behavior of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites for biomedical applications, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 132, Issue 23, 2015
- [12] S.W.Zhang, State-of-the-Art of Polymer Tribology, Tribology International, Vol. 31, Issue 1, 1998

- [13] N.K. Myshkin, Polymer Tribology: Current State and Applications, Tribology in Industry, Vol. 37, Issue 3, 2015
- [14] J. Sukumaran, Revisiting Polymer Tribology for Heavy Duty Application, Wear, Vol. 376, part B, 2017
- [15] M. H. Al-Saleh, Review of the Mechanical Properties of Carbon nanofiber/Polymer Composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol 42, Issue 12, December 2012